

《マイレビュー》

ビス(ルテノセニル)チオフェンの2電子酸化体におけるフルベン錯体型構造(閉殻一重項)とスピン結合しているが異性化していない構造(開殻一重項)との間の前例のない平衡

An unprecedented equilibrium between the fulvene-complex type of structure (closed-shell singlet) and spin-coupled but structurally not-isomerized structure (open-shell singlet) in the two-electron oxidized bis(ruthenocenyl)thiophene

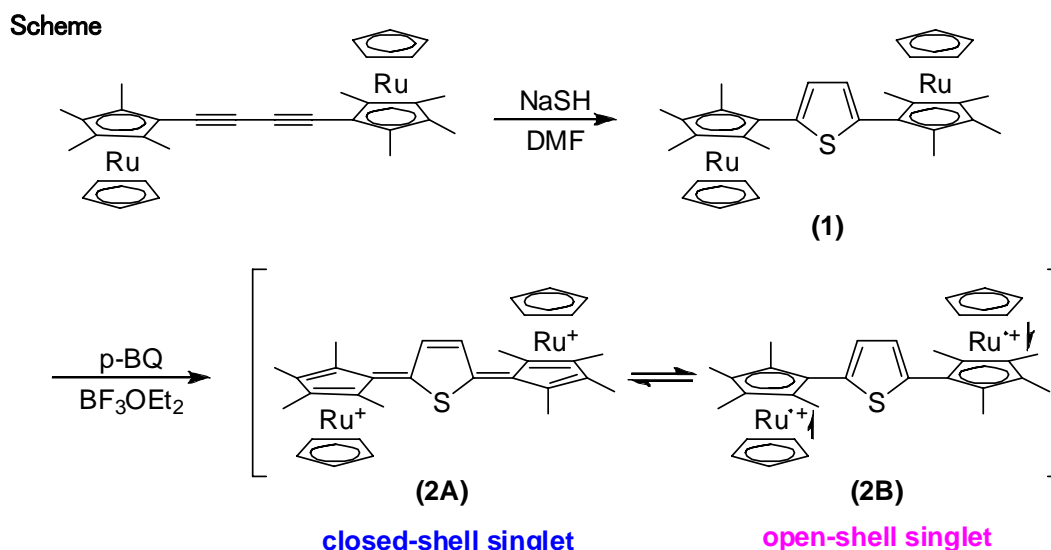
大学院理工学研究科物質科学部門 佐藤 勝, 高柳 敏幸, 久保田 裕介
科学分析支援センター 藤原 隆司
山形大学理学部生命科学科 鶴浦 啓

2,5-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)thiophene が 1,4-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)buta-1,3-diyne と NaSH との反応で合成された. この錯体は擬可逆的に2電子酸化還元された. その2電子酸化は, 比較的安定な2電子酸化体を与え, 温度依存性を示す¹H NMR スペクトルを示した. このことは, この2電子酸化体における closed-shell singlet と open-shell singlet 間の平衡の存在の可能性を推測させる.

2,5-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)thiophene was prepared from the reaction of bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)buta-1,3-diyne with NaSH. The complex was exhibited quasi-reversible two-electron redox behavior. Its two-electron oxidation gave the relatively stable two-electron oxidized species, which showed a temperature-dependent ¹H NMR spectrum. This suggests a possible presence of the equilibrium between open-shell singlet and closed-shell singlet.

不飽和炭化水素で架橋されたレドックス活性な有機系はよく知られており, その多くは2段階の1電子レドックスを示す. それらの2電子酸化体または還元体は, 一般に, スピンカップリングしたキノイド構造 (closed-shell singlet) へ異性化する.¹ しかし, 最近, 一重項ビラジカル状態 (open-shell singlet)も存在することが報告されている.² 他方, 有機金属化合物においても, 通常, 2電子酸化は安定なスピンカップリングして構造異性化した生成物を与える.³⁻¹⁰ 例えば, 末端にルテノセニル基を有するエチレン誘導体⁸やチオフェン誘導体¹⁰は, 2電子酸化すると安定なフルベン錯体型の生成物を与える. 今回, 立体障害の大きなルテノセル基を有するチオフェン誘導体を合成し, その2電子酸化体の挙動を検討し, 興味深い結果を得たので報告する.

1,4-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)buta-1,3-diyne をアルゴン雰囲気下で NaSH と DMF 中 100°C で 44 時間反応させると, 収率 76% で 2,5-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenocenyl)thiophene(**1**)が得られた (Scheme).



錯体(1)の構造はスペクトルデータとX-線結晶解析によって決定した. 結晶学的データを表1に, 結合長と結合角の一部を表2に, ORTEP図を図1に示す. 特徴として, (i) 2,3,4,5-tetramethylruthenocenyl (以下Rc'と略記) 部分の η -C₅Me₄-環が中心のチオフェン環平面から76.19(5)° ねじれている. (ii) Rc'-基のC₅H₅Ru部分がチオフェン環の同じ側に位置していることが分かった.

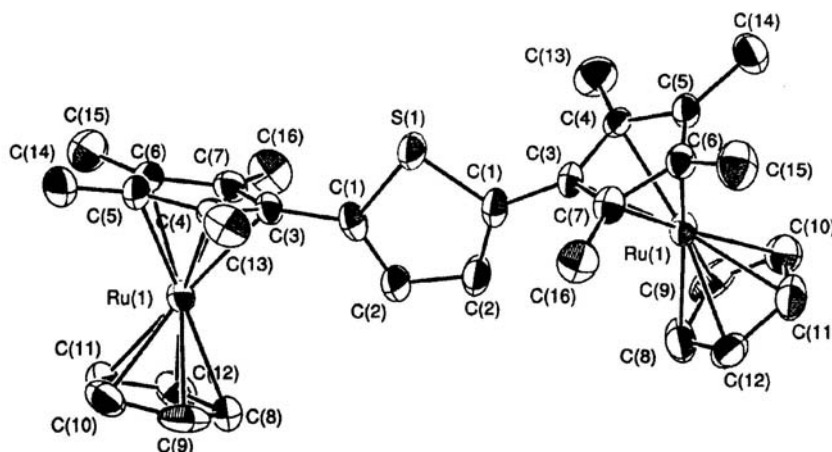


Fig. 1. ORTEP view of 1

錯体(1)のサイクリックボルタメトリーでは, 0.190 Vと0.140 Vに等しい強度の酸化波と還元波をそれぞれ観察した. 薄層クロマトリー¹¹から得られた電子数は $n_{app} = 2.1$ であり, これらが1段階の2電子酸化還元波であることを示している. 同様な挙動は不飽和化合物で架橋されたルテノセン誘導体でも観察されている.^{8,9} 錯体(1)の酸化電位は bis(ruthenocenyl)thiophene のそれ¹⁰よりも低く, 2電子酸化体が安定であることを推測させる.

錯体(1)を氷冷下CH₂Cl₂中2等量のp-benzoquinone-BF₃OEt₂で酸化すると, 淡褐色の粉末(2)が得られた. この錯体(2)はフリーザー中に保存すれば少なくとも1週間は安定であった. 錯体(2)のCD₃NO₂溶液(赤褐色)の¹H NMRスペクトルは-25°Cで δ 2.19, 2.23, 2.27, 2.35に η -C₅Me₄-環の4本のメチルシグナルを与えた. このことは, 錯体(2)がフルベン錯体型の構造(2A)を取っていることを示唆している(Scheme). ¹³C NMRスペクトルもこの推論を支持している(実験の部参照). 一方, 同じ溶液の20°Cでの¹H NMRスペクトルでは, η -C₅Me₄-環の4本のメチル基に対して2本のシグナルしか観測されなかった(δ 2.24, 2.33). このことは, η -C₅Me₄-環のメチル基が非対称な環境にないことを意味し, チオフェン環と η -C₅Me₄-環がメチル基の立体障害のために直交した立体配座(2B)を採用していることを示唆している. 室温で観察された錯体(2)のUV-Visスペクトルでは, pentamethylruthenocenyl

類似体¹⁰よりも吸収極大の短波長シフトと強度減少が観測され、この推論を支持している。錯体**(2)**のCD₃NO₂溶液の温度可変スペクトルを図2に示す。定温スペクトルは-25°Cでも完全に固まっていないので近似値ではあるが、この平衡の活性化自由エネルギーは $\Delta G^\ddagger = 57.7 \text{ kJmol}^{-1}$ と求められた。

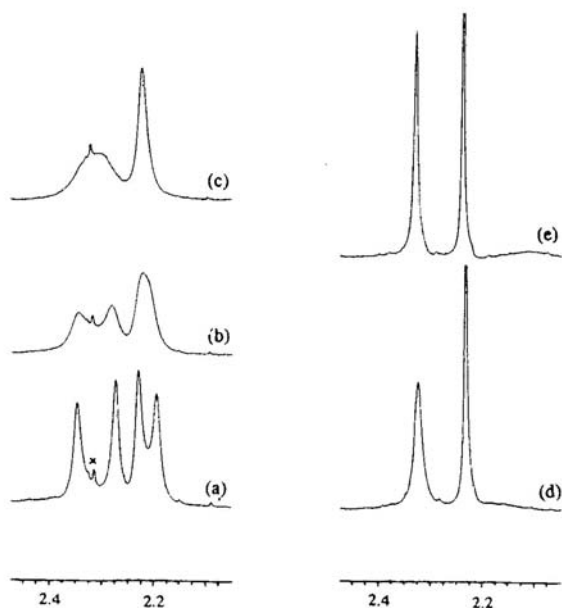


Fig. 2. Variable temperature ¹H NMR spectra of **2**.
(a) -25 °C, (b) -15 °C, (c) -6 °C, (d) 10 °C, (e) 20 °C

錯体**(2)**のSVWN/6-311G¹²を用いたDFT計算は、最適構造が η -C₅Me₄-環とチオフェン環が平行である**2A**であることを示した(図3)。そのエネルギーは三重項状態(以下参照)のそれより140 kJmol⁻¹低かった。 η -C₅Me₄-環とチオフェン環を結ぶ結合周りの回転は可能であり、エネルギーを上昇させたが、三重項の計算はむしろ異なる構造を示した。離れた三重項ビラジカルは一重項ビラジカルに近似できるとしてbroken-symmetry (BS) DFT計算したところ、錯体**(2)**の両方の状態間には小さなエネルギー差しかなかった。その上、BS-DFT計算から求めた最適構造における η -C₅Me₄-環とチオフェン環の回転角は42°、回転障害は12 kJmol⁻¹であった(図4)。これらの結果から、錯体**(2)**が2つの最低エネルギー状態**2A** (closed-shell singlet) と**2B** (open-shell singlet) を持つことは予想されなくはない。

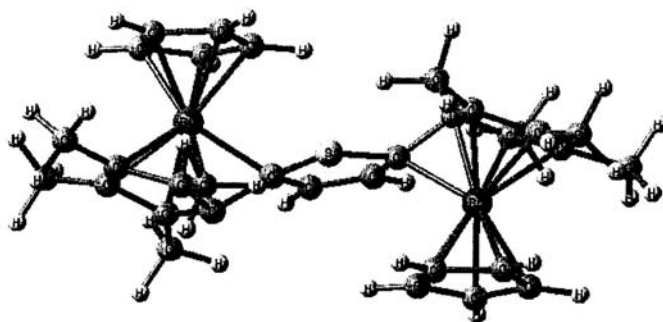
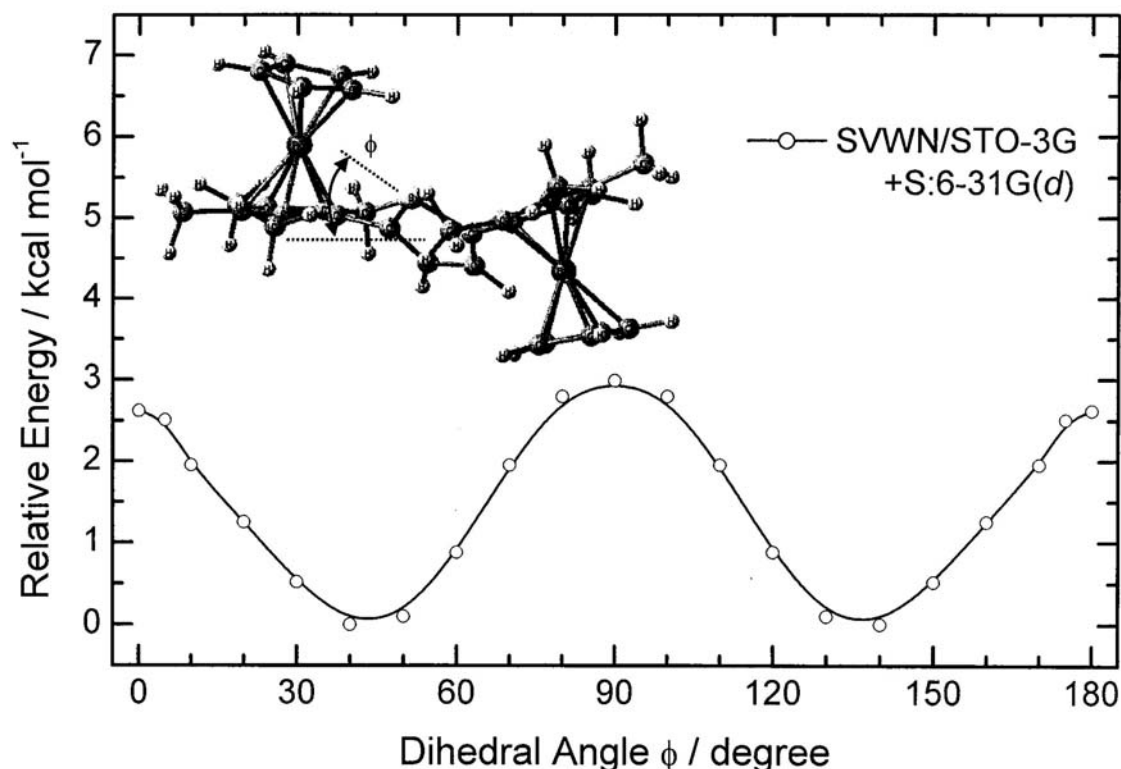


Fig. 3. Optimized geometry of closed singlets state of **2**


 Fig. 4. BS-DFT calculation of **2**

中性錯体(**1**)の構造から推測されるように、錯体(**2**)においても η -C₅Me₄-環は、Rc'基のMe基の立体障害のために、チオフェン環と同一平面をとれない。このために、錯体(**2**)の構造異性化は阻害され、構造異性化種 **2A** (closed-shell singlet)の安定性は低下し、結果として **2B** (open-shell singlet) の存在可能性を生じさせ、**2A** \rightleftharpoons **2B** の平衡を生じさせると考えられる。溶媒の極性の増加と置換基の電子供与性の増大が open-shell 1,3-biradical の安定性に寄与するという報告もあるので、CD₃NO₂の使用と電子供与性のRc'基の存在もこの推測を支持すると思われる。

実験の部

2, 5-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenoceny)thiophene (**1**).

1,4-bis(2',3',4',5'-tetramethylruthenoceny)buta-1,3-diyne (106 mg, 0.17 mmol)とNaSH (250 mg, 4 mmol)の混合物を、Ar 雰囲気下でDMF (10 ml)中 100°Cで 44 時間加熱した。冷却後、水(40ml)で希釈し、生じた結晶をろ過して集め乾燥した。淡褐色微結晶(85 mg, 76%)が得られた。再結晶するとほとんど無色の板状結晶(m.p. 209.5-210.5 °C)となった。実験値:C, 58.30; H, 5.39%. 計算値, C₃₂H₃₆SRu₂ : C, 58.69; H, 5.54%. ¹H NMR (C₆D₆, 400MHz): δ 2.016 (s, 12H, Me), 2.021 (s, 12H, Me), 4.33 (s, 10H, η -C₅H₅), and 6.74 (s, 2H, =CH). ¹³C NMR (C₆D₆, 75 MHz): δ 12.37 (Me), 12.89 (Me), 73.05 (η -C₅H₅), 84.39 (ipso - η -C₅Me₄), 85.96 (η -C₅Me₄), 86.28 (η -C₅Me₄), 128.08(=CH), and 140.17(=C-S).

錯体(**1**)の化学酸化.

N₂ 雰囲気下で、1(20.5 mg, 0.03 mmol) と *p*-ベンゾキノン(6.3mg, 0.06 mmol) のCH₂Cl₂溶液を0°Cに冷却し、これにBF₃OEt₂ (キャピラリーから2滴)を加え 5 分間攪拌した。後1時間静置し、生じた結晶をろ過しペンタンで洗浄した。明褐色粉末状結晶(17 mg)。実験値: C 46.31, H 4.35; 計算値, C₃₂H₃₆B₂F₈SRu₂: C 46.39; H 4.38. ¹H NMR spectrum (CD₃NO₂, 400 MHz, -25°C): δ 2.19 (s, 6H, Me), 2.23 (s, 6H, Me), 2.27 (s, 6H, Me), 2.35 (s, 6H, Me), 4.98 (s, 10H), and 7.73 (s, 2H). ¹H NMR spectrum (CD₃NO₂, 400 MHz, 20°C): δ 2.24 (s, 12H, Me), 2.33 (s, 12H, Me), 4.99 (s, 10H), and 7.79 (s, 2H). ¹³C NMR (CD₃NO₂, 100 MHz, -20°C): δ 9.54 (2xMe), 10.51 (Me),

10.70 (Me), 87.45 (η -C₅H₅), 89.03 (η -C₅Me₄), 93.33 (η -C₅Me₄), 95.08 (ipso- η -C₅Me₄), 106.62 (η -C₅Me₄), 107.01 (η -C₅Me₄), 124.12 (=C-S), and 134.13 (=CH).

References

1. K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
2. (a) W. W. Porter III, T.P.Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16559. (b) S. Zheng, S. Barlow, C. Risko, T. L. Kinnibrugh, V. N. Khurstalev, S. C. Jones, M. Y. Antipin, N. M. Tucker, V. N. Timofeeva, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1812.
3. U. T. Muller-Westerhoff, P. Eilbracht, *Tetrahedron Lett.* (1973) 1973.
4. J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3052. (b) J. Edwin, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7104.
5. (a) J. W. Seyler, W. Weng, Y. Zhou, J. A. Gladysz, *Organometallics* 12 (1993) 3802. (b) Y. Zhou, J. W. Seyler, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8509. (c) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 775. (d) R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 810.
6. (a) N. Le Narvor, C. Lapinte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 357. (b) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7129. (c) F. Coat, C. Lapinte, *Organometallics* 15 (1996) 477. (d) M. Guillemot, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics* 17 (1998) 1928. (e) F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. Jiano, J. A. Gladysz, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9405. (f) H. Jiano, K. Costuas, J. A. Gladysz, J.-F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9511.
7. M. Watanabe, M. Sato, T. Takayama, *Organometallics* 25 (1999) 5201.
8. (a) M. Sato, T. Nagata, A. Tanemura, T. Fujihara, S. Kumakura, K. Unoura, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 2166. (b) M. Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochiai, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* (1998) 2215. (c) M. Sato, A. Kudo, Y. Kawata, and H. Saitoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 25.
9. (a) M. Sato, Y. Kubota, Y. Kawata, T. Fujihara, K. Unoura, A. Oyama, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 2282. (b) M. Sato, M. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (2002) 1574.
10. M. Sato, Y. Kubota, A. Tanemura, G. Maruyama, T. Fujihara, J. Nakayama, T. Takayanagi, K. Takahashi, K. Unoura, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4577..
11. K. Unoura, A. Iwase, H. Ogino, *J. Electro. Chem. Interfacial Electrochem.* 295 (1990) 385.
12. T. Takayanagi, K. Takahashi, T. Fujihara, M. Sato, *J. Mol. Struct. Theochem.* 806 (2007) 85..